

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143564

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 D 333/22

495/04

C 0 9 K 9/02

G 0 3 C 1/73

G 1 1 B 7/00

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

1 0 1

B

5 0 3

F 9464-5D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-280832

(22) 出願日

平成6年(1994)11月15日

(71) 出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(71) 出願人 591001514

入江 正浩

福岡県春日市春日公園1-29-4-404

(72) 発明者 菅井 章雄

大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

(72) 発明者 入江 正浩

福岡県春日市春日公園1-29、4-404

(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

(54) 【発明の名称】 ベルフルオロシクロペンテン誘導体、フォトクロミック材料、光記録材料及び光記録方法

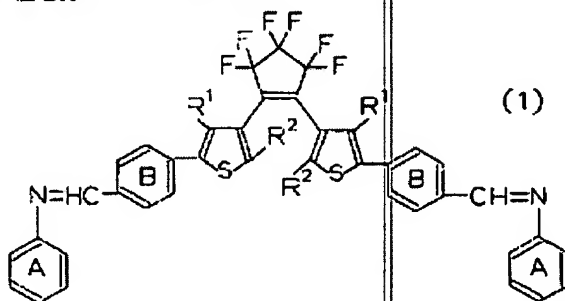
(57) 【要約】

【目的】 ジアリールエテン誘導体をフォトクロミックメモリ媒体として用いる際、その異性化率が高く、かつ記録の読み出し時のレーザー光に対して異性化分子の光安定性が高い、すなわちしきい値を持つジアリールエテ\*

\*ン誘導体を提供し、光記録媒体としての実用性を高める。

【構成】 下記式(1)

【化1】

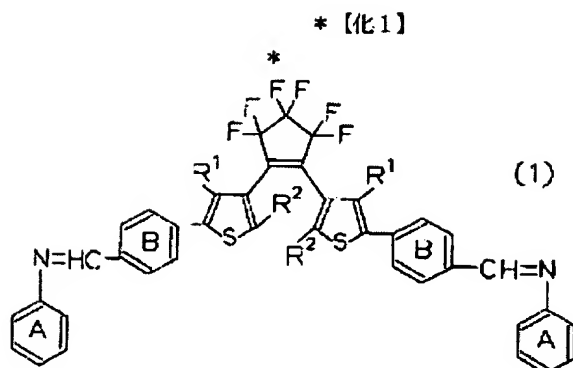


式中、R<sub>1</sub> は水素原子または低級アルキル基であり、R<sub>2</sub> は低級アルキル基であり、環A及びBの各々は本置換

でも或いは置換されていてもよい、で表わされるベルフルオロシクロペンテン誘導体。

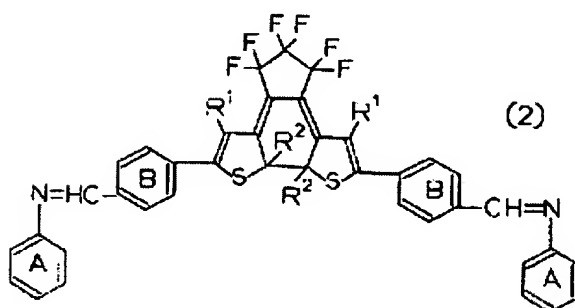
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)



または下記式(2)

※ ※ 【化2】



式中、R<sub>1</sub> は水素原子または低級アルキル基であり、R<sub>2</sub> は低級アルキル基であり、環A及びBの各々は未置換でも或いは置換されていてもよい、で表わされるペルフルオロシクロペンテン誘導体。

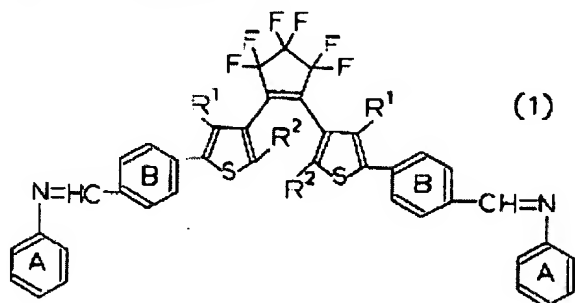
【請求項2】 R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> がメチル基である請求項1記載のペルフルオロシクロペンテン誘導体。

【請求項3】 1, 2-ビス(2, 4-ジメチル-5-★

★(4'-((4'-N, N-ジエチルアミノフェニルイミノメチリデン)フェニル-1')チオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンである請求項1記載のペルフルオロシクロペンテン誘導体。

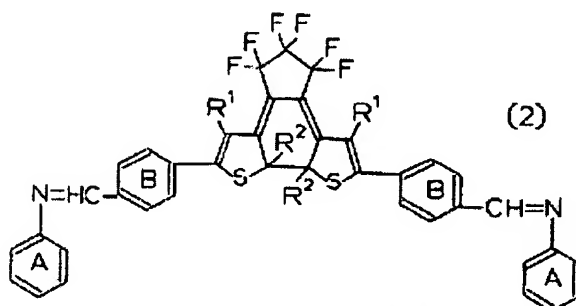
【請求項4】 下記式(1)

【化3】



または下記式(2)

☆ ☆ 【化4】



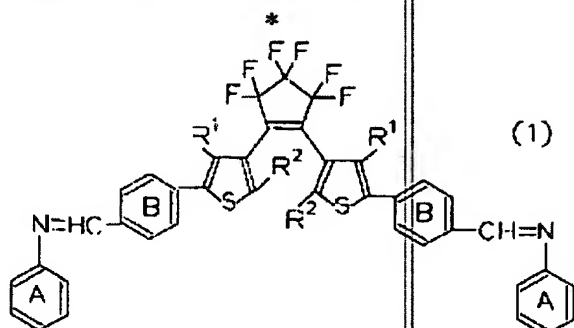
式中、R<sub>1</sub> は水素原子または低級アルキル基であり、R<sub>50</sub> は低級アルキル基であり、環A及びBの各々は未置換

(3)

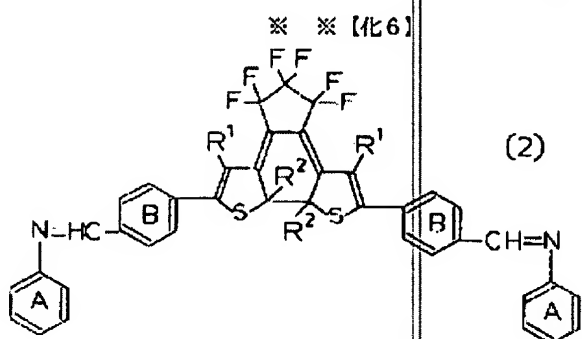
特開平8-143564

でも或いは置換されていてもよい、で表わされるペルフルオロシクロペンテン誘導体から成ることを特徴とするフォトクロミック材料。

\*【請求項5】 下記式(1)  
【化5】



または下記式(2)

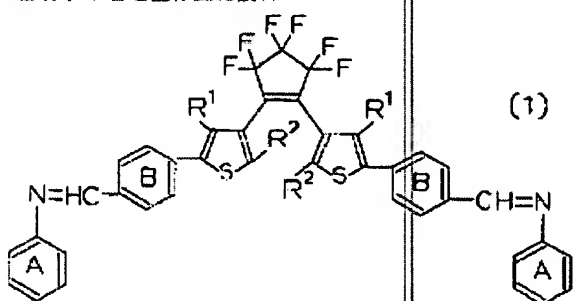


式中、R<sub>1</sub> は水素原子または低級アルキル基であり、R<sub>2</sub> は低級アルキル基であり、環A及びBの各々は未置換でも或いは置換されていてもよい、で表わされるペルフルオロシクロペンテン誘導体を含有する層を基体上に設★

★けて成ることを特徴とする光記録媒体。

【請求項6】 下記式(1)

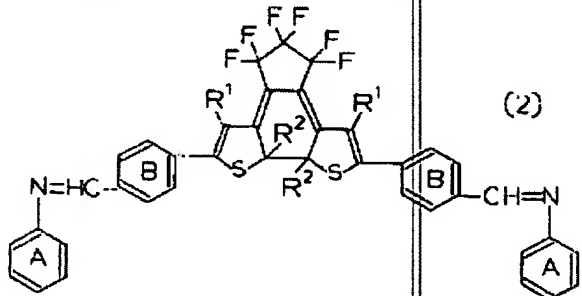
【化7】



式中、R<sub>1</sub> は水素原子または低級アルキル基であり、R<sub>2</sub> は低級アルキル基であり、環A及びBの各々は未置換でも或いは置換されていてもよい、で表わされるペルフル

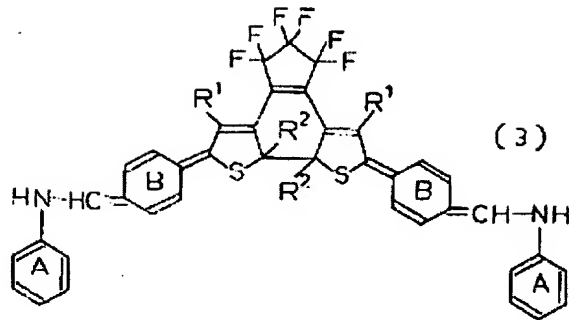
★ルオロシクロペンテン誘導体を含有する層を活性光線で照射して式(2)

【化8】



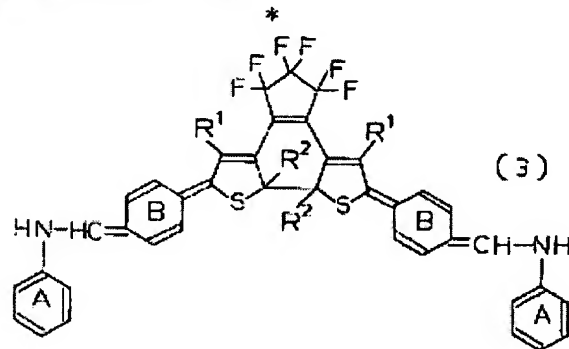
で表される異性化分子から成る像を形成させ、次いでこの像を還元することにより式(3)

【化9】



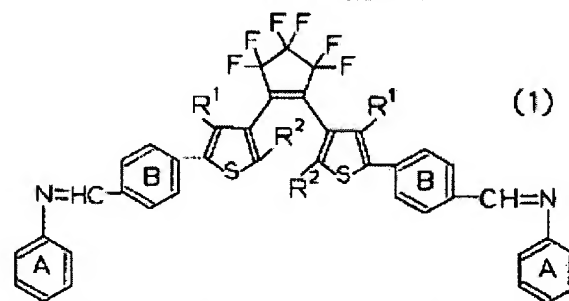
で表される化合物からなる記録像を形成させ、これにより異性化分子を読み出し用光線に対して安定化させることを特徴とする光記録方法。

\*【請求項7】 安定化された式 (3)  
【化10】



の化合物を酸化して、式 (1)

※ ※【化11】



の化合物とし、次いで可視光線を照射することにより像の消去を行うことを特徴とする請求項6記載の光記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なペルフルオロシクロペンテン誘導体、フォトクロミック材料及びそれを用いた光記録媒体に関するもので、より詳細には、記録の再生回数の顕著に向上した光記録媒体として有用なペルフルオロシクロペンテン誘導体及びフォトクロミック材料に関する。

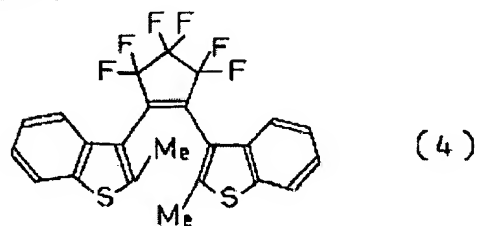
【0002】

【従来の技術】 従来、光の照射により発色或いは消色するフォトクロミック材料は、光記録媒体、サングラス等の光学的フィルター、マスキング用材料、ディスプレイ用材料等の各種用途に広く使用されている。

【0003】 このようなフォトクロミック材料として、種々の有機化合物が知られているが、代表的なものとしてスピロピラン系化合物が挙げられる（例えば特公明45-28892号公報）。

【0004】 また、ペルフルオロシクロペンテン誘導体がフォトクロミック材料として有用であることも知られており、例えば特開平3-261947号公報には、下記式 (4)

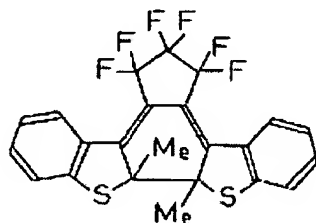
【化12】



式中、Meはメチル基である（以下同様）、の誘導体から成るフォトクロミック材料が記載されている。

【0005】この式（4）のベンゾチオフェン型のペルフルオロシクロペンテン誘導体を、ポリマー中にドーブさせ、或いはポリマーの主鎖に導入後、フィルムにキャストし、或いは基板上に積層し、記録媒体を作成する。

【0006】この記録層に、紫外光を照射し、式（5）  
【化13】



(5)

の開環体に転化して、記録の書き込みを行い、次いで可視光を用いて記録の読み出しを行う。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】フォトクロミック材料は、光の照射に伴う分子構造の異性化（閉環、開環）\*20

\*により、発色乃至消色を生じるものであるが、これを記録材料として使用する場合、異性化率が高くしかも記録の再生回数を向上させることが最大の課題である。

【0008】ところが、上記式（4）及び（5）に見られるような公知のフォトクロミック材料の殆どのは、光化学反応に閾値を持たないという傾向がある。

【0009】このため、活性光線により、有色の開環体を形成させても、この像を光学的に読み取る際、開環体に異性化する傾向があり、多数回読み取りを行うと像が消失するという欠点が認められる。

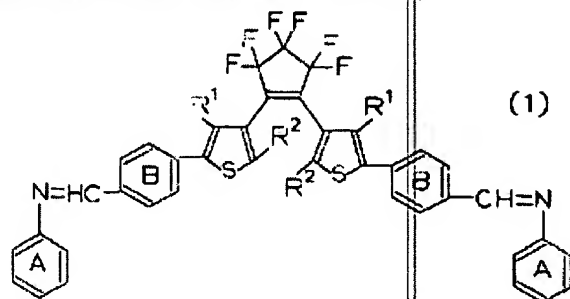
【0010】従って、本発明の目的は、ジアリールエテン誘導体をフォトクロミックメモリ媒体として用いる際、その異性化率が高く、かつ記録の読み出し時のレーザー光に対して異性化分子の光安定性が高い、すなわちしきい値を持つジアリールエテン誘導体を提供し、光記録媒体としての実用性を高めることにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記式

(1)

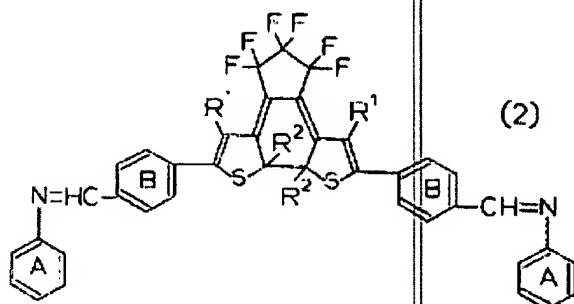
【化14】



(1)

または下記式（2）

※30※ 【化15】



(2)

式中、R<sub>1</sub>は水素原子または低級アルキル基であり、R<sub>2</sub>は低級アルキル基であり、環A及びBの各々は未置換でも或いは置換されていてもよい、で表わされるペルフルオロシクロペンテン誘導体を提供される。

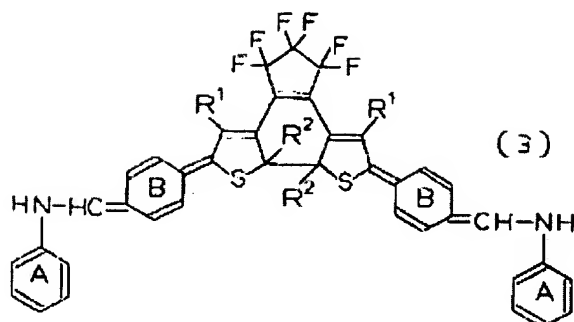
【0012】本発明によれば、前記式（1）または前記式（2）で表わされるペルフルオロシクロペンテン誘導体から成ることを特徴とするフォトクロミック材料が提供される。

【0013】本発明によればまた、前記式（1）または

前記式（2）で表わされるペルフルオロシクロペンテン誘導体を含有する層を基体上に設けて成ることを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0014】本発明によれば更に、前記式（1）で表わされるペルフルオロシクロペンテン誘導体（開環体）を含有する層を活性光線で照射して前記式（2）で表わされる異性化分子（閉環体）から成る像を形成させ、次いでこの像を還元することにより前記式（3）

【化16】



で表される化合物(還元体)からなる形成させ、異性化分子を読み出し用光線に対して安定化させることを特徴とする光記録方法が提供される。

【0015】この光記録方法では、安定化された式(3)の化合物を酸化して、式(2)の化合物(閉環体)とし、次いで可視光線を照射することにより像の消去を行うことができる。

【0016】

【作用】本発明の化合物は、ベルフルオロシクロペンテン誘導体の $\alpha$ 位(1位)及び $\beta$ 位(2位)にチオフェン環を有し且つチオフェン環の5位にフェニルイミノメチリデンフェニル基を有することが化学構造上の特徴である。式(1)は閉環体であり、式(2)は閉環体、式(3)は閉環体の還元体である。

【0017】従来のベルフルオロシクロペンテン誘導体におけるベンゾチオフェン環をチオフェン環に変更することで、閉環体への異性化率が向上するばかりでなく、チオフェン環の5位にフェニルイミノメチリデンフェニル基を導入することにより、式(2)の閉環体を還元すると、フェニルイミノメチリデンフェニル基が、フェニルアミノキノメタン構造に転移した式(3)の還元体が容易に生成する。

【0018】式(3)のフェニルアミノキノメタン構造の閉環体は、フォトクロミック性を全く有しなく、記録の光学的読み取りに際しても他構造に変化しないので、記録保持上極めて好都合である。また、式(3)のフェニルアミノキノメタン構造は、酸化により式(2)のフェニルイミノメチリデンフェニル構造に転化し、式(2)の閉環体はフォトクロミック性を有するので、光線照射により消去を行うことができる。

【0019】本発明において、前記一般式(1)の閉環体は概して黄色のような明るい色であり、前記一般式(2)の閉環体(シクロヘキサジエン)は緑色であり、また式(3)の還元体は青色であって、互いに色相を異にし、しかも式(3)の還元体がフォトクロミック性を有していないため、高いコントラストと記録の高度の保持性とが得られる。

【0020】本発明のベルフルオロシクロペンテン誘導体は、閉環体への量子収率が大きいので、カラーフィルター、サングラス等の一般的なフォトクロミック材料と

して使用し得ることは勿論であるが、光記録媒体として特に有用である。

【0021】光記録媒体としての作用を説明するための図1において、光記録媒体1は、基体(透明基体)2上に、本発明のベルフルオロシクロペンテン誘導体をポリマー中に溶解させたものを記録層3として設けたものから成っている。この記録層3は、書き込み前では、フォトクロミック分子は閉環体A(前記式1)の状態にある。書き込みの際に光 $\lambda_1$ を照射する。これにより明部ではフォトクロミック分子が閉環体B(前記式2)となり、暗部ではフォトクロミック分子が閉環体Aのまま残留する。書き込みした記録層を電氣的還元操作等により還元する。これにより、閉環体Bは還元体C(前記式3)に転化され、閉環体Aはそのまま残留する。読み取りに際しては、記録層に光線 $\lambda_2$ を照射すると、前述したフォトクロミック分子Aの部分では光線が透過し、フォトクロミック分子Cの部分では光線が遮断されるので、光線像(ネガ像)に再現することができる。一旦書き込みを行った記録層は、光線に対する感度がないので、これを、多数回数の光線像の再現に用いることができる。使用済みの記録層には消去工程で記録層の酸化を行って、分子Cを閉環体Bに酸化し、次いで光線 $\lambda_2$ を照射して、閉環体Aとし、消去を行うことができる。

【0022】

【発明の好適態様】

【ベルフルオロシクロペンテン誘導体】本発明の前記一般式(1)及び(2)のベルフルオロシクロペンテン誘導体において、チオフェン環の基、R<sub>1</sub>は水素原子または低級アルキル基であることができ、ここで低級アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル基等が挙げられる(以下同様)。メチル基が好ましい。チオフェン環の基R<sub>2</sub>は低級アルキル基であり、立体障害性のないメチル基が好ましい。

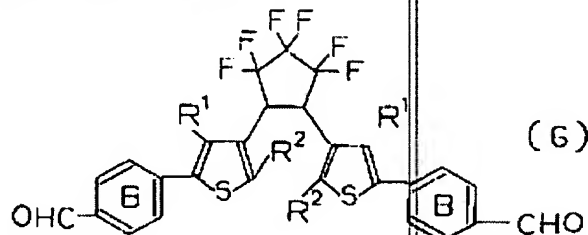
【0023】環A及びBの各々は未置換でも或いはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、水酸基、アミノ基またはハロゲン原子の一種或いは二種以上で置換されていてもよい。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等の低級アルコキシ基が挙げられ、アリール基としては、フェニル、トリル、クミール、ナフチル基等が挙げられる。アミノ

11

基としては、ジ置換アミノ基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル基等でジ置換されたアミノ基が挙げられる。また、ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子を挙げることができる。

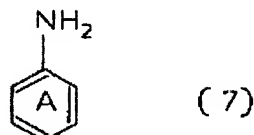
【0024】環Bは未置換であることが一般に好ましく、環Aは、未置換でも、或いはp位にアルコキシ基、シアノ基、ジ置換アミノ基等を有していてもよい。

【0025】好適な化合物の例は、次のとおりである。\*



で表されるビスホルミルフェニルチエニルベルフルオロシクロペンテン誘導体と、下記式(7)

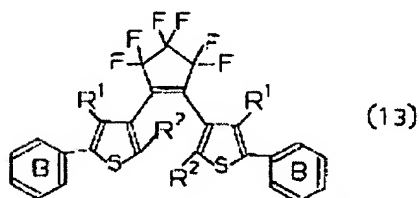
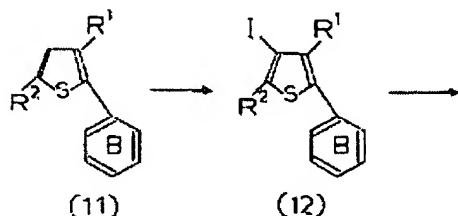
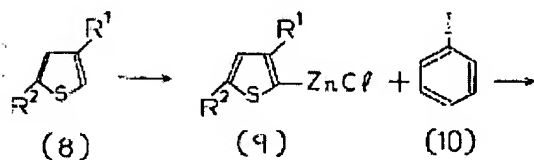
【化18】



で表されるアミノ化合物とを、それ自体公知の手段で、縮合させることにより合成される。

【0027】前記式(6)のビスホルミルフェニルチエニルベルフルオロシクロペンテン誘導体は、次のように合成される。即ち、下記式(8)

【化19】



チオフェン類の2位に低級アルキル基を有する誘導体

12

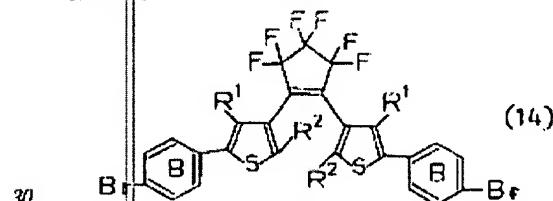
\*1, 2-ビス〔2, 4-ジメチル-5-(4'-N,N-ジエチルアミノフェニルイミノメチリデン)フェニル〕チオフェン-3-イル〕ベルフルオロシクロペンテン。

【0026】【合成法】本発明のベルフルオロシクロペンテン誘導体は、下記式(6)

【化17】

を、式(9)に示すチエニル塩化亜鉛誘導体とし、これと式(10)に示す4-ハロベンゼンとを反応させて、式(11)に示す2-低級アルキル-5-フェニルチオフェン誘導体とし、これを式(12)に示す2-低級アルキル-3-ハロ-5-フェニルチオフェン誘導体とし、ベルフルオロシクロペンテンと反応させて、式(13)のビスフェニルチエニルベルフルオロシクロペンテン誘導体とする。これを式(14)

【化20】



のビスブromoフェニルチエニルベルフルオロシクロペンテン誘導体とし、最後にホルミル基を導入することにより得られる。

【0028】【用途】本発明のベルフルオロシクロペンテン誘導体は、フォトクロミック材料、特に光記録用媒体として有用である。即ち、このベルフルオロシクロペンテン誘導体をポリマー中に溶解させて、この組成物を造膜或いは適当な形状に成形し、フォトクロミック材料として使用する。

【0029】ベルフルオロシクロペンテン誘導体をポリマー中に溶解させるには、予め形成されたポリマーの溶液中にベルフルオロシクロペンテン誘導体の溶液を溶解させ、この溶液をキャスト等的手段で造膜乃至成形する手段を用いることができる。或いは、別法として、重合硬化性のモノマー或いはプレポリマー中にベルフルオロシクロペンテン誘導体を溶解させ、これをキャスト等的手段で造膜乃至成形した後、重合硬化させる。

【0030】ポリマーとしては、光学的特性に優れた樹脂が使用され、例えばスチレン系重合体やアクリル系重

合体、スチレン-アクリル系共重合体或いはカーボネート系重合体等が使用される。

【0031】重合硬化型の単量体としては、例えばアクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、マレイン酸モノ又はジ-エチル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイミド、アクロレイン、メタクロレイン、ビニルメチルケトン、ビニルブチルケトン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、γ-ヒドロキシメタクリル酸プロピル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルエチルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルビニルエーテル、スチレン等の他に、多感能性の単量体、例えばポリアルキレンポリオール（メタ）アクリル酸エステル、ビスジエチレングリコールカーボネート、ジビニルベンゼン等が、ラジカル開始剤との組み合わせで使用される。

【0032】この重合時に本発明のペルフルオロシクロペンテン誘導体とポリマーとの間にグラフト等の反応が生じて何等差し支えない。

【0033】本発明のペルフルオロシクロペンテン誘導体は、単独でフォトリソグロム材料として使用することができる他に、他のフォトリソグロム材料と組み合わせでもフォトリソグロム材料として使用でき、この後者の場合には、発色時の色調を所望の色調に調節し得るという利点がある。

【0034】光記録材料としての使用に際しては、ペルフルオロシクロペンテン誘導体溶解ポリマーの単独を使用することもできるが、一般には、二軸延伸PETのようなプラスチックフィルムの表面にペルフルオロシクロペンテン誘導体溶解ポリマー組成物を記録層としてコートしたものをを用いるのがよい。光線透過性が要求されない用途には、基体として、紙或いは金属箔等を用いることもできる。

【0035】本発明のペルフルオロシクロペンテン誘導体を発色させる紫外線としては、253.7nm或いは184.9nm等の紫外線が有利であり、一方、書き込みに際しての熱源としてのレーザー光としては、HeNe、CO<sub>2</sub>、Arイオン、エキシマ等のガスレーザー、アレキサンドライト、YAG、ルビー、ガラス等の固体レーザー等が使用される。

【0036】

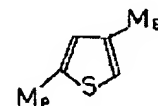
【実施例】本発明を次の例で更に詳細に説明する。

【0037】2,4-ジメチルチオフェンの合成

500ml 4つ口フラスコに9.82ml (0.1mol) の3-メチルチオフェン1と乾燥エーテル50mlを入れ、18.1ml (0.12mol) のテトラメチルエチレンジアミンを加えた。つぎに75.0ml (0.12mol) のn-BuLi/ヘキサン溶液を氷冷下、滴下ロータを用いてゆっくり滴下した。氷冷下1

時間攪拌し、さらに1時間、室温攪拌した。再び氷冷し、滴下ロータより7.5ml (0.12mol) のヨウ化メチル/乾燥エーテル20mlをゆっくり滴下した。終夜攪拌後氷水100mlに注ぎ有機層を分離し、エーテルにて抽出した。有機層を合わせて希塩酸により洗浄し、次いで水洗後無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去した。得られた液体を減圧蒸留し、無色液体の式(15)

【化21】



(15)

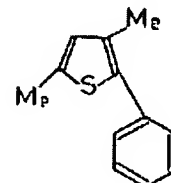
の2,4-ジメチルチオフェンを得た。

収量 9.74g 収率87.1%

【0038】2,4-ジメチル-3-フェニルチオフェンの合成

20 2,4-ジメチルチオフェン 3.36g (0.03mol) / 乾燥ジエチルエーテル30mlに4.84ml (0.033mol) のテトラメチルエチレンジアミンを加え、22.5ml (0.036mol) のn-BuLi/ヘキサン溶液を滴下ロータを用いて室温で滴下した。滴下後2時間攪拌し、沈澱を少量のTHFで溶解させた。これに36.0ml (0.036mol) のZnCl<sub>2</sub>/ジエチルエーテル(1.0M)を室温で滴下し、3時間、室温で乾燥した。この溶液を別の容器に調製した0.33g (3×10<sup>-4</sup>mol) のPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、ヨードベンゼン4.4g (0.028mol)、乾燥THF20mlに室温にて滴下した。滴下後50℃で3時間攪拌後、終夜攪拌した。水を加え有機層をジエチルエーテルにて抽出し、希塩酸水にて洗浄後、乾燥し、溶媒を留去後、カラムクロマトグラフィーにより精製し、式(16)

【化22】



(16)

の2,4-ジメチル-3-フェニルチオフェンを得た。

収量 5.16g 収率 92.9%

【0039】3-ヨード-2,4-ジメチル-5-フェニルチオフェンの合成

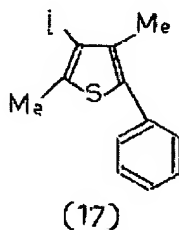
2,4-ジメチル-3-フェニルチオフェン 3.76g (0.02mol)、四塩化炭素35ml、酢酸35



15

mlに室温にて0.81gのヨウ素酸を水10mlに溶解させたものに加え60~65℃に加熱した。これに1:2.54g(0.01mol)を加え4時間回流した。水を加えクロロホルム抽出後、水洗および炭酸水素ナトリウムにて洗浄し、乾燥後、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーにて精製し、式(17)

【化23】



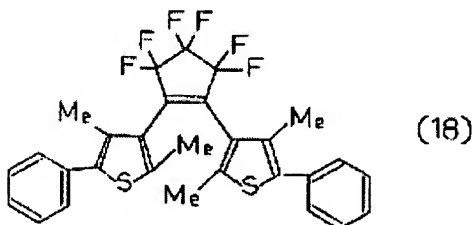
の3-ヨード-2,4-ジメチル-5-フェニルチオフェンを得た。

収量 5.08g 収率80.9%

【0040】1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-フェニルチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンの合成

3-ヨード-2,4-ジメチル-5-フェニルチオフェン 1.83g(5.83mmol)、THF 20mlを-78℃に冷却し、これに5.3ml(8.75mmol)のn-BuLi/ヘキサン溶液を滴下ロートを用いて滴下し、1時間攪拌した。0.37ml(2.92mmol)のペルフルオロシクロペンテンを3回にわけて加え、終夜攪拌した。水を加えジエチルエーテルで抽出後塩酸および水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去後カラムクロマトグラフィーにて精製し、式(18)

【化24】



の1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-フェニルチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンを得た。

収量 0.792g 収率51%

【0041】1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-(4-プロモフェニル)チオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンの合成

1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-フェニルチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテン 0.76g(1.38mmol)および鉄粉7.7mg(1.38×10<sup>-4</sup>mol)、二硫化炭素15mlに0℃にてBr<sub>2</sub> 0.17ml(3.3mmol)をゆっくりと加

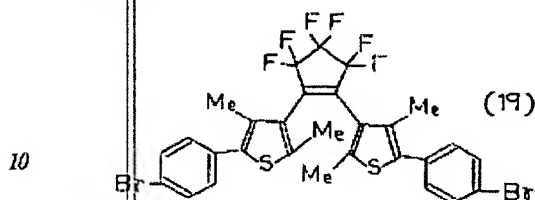
(9)

特開平8-143564

16

えた。室温にて攪拌後、チオ硫酸ナトリウム水溶液、クロロホルムを加え、クロロホルムに抽出した。水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、式(19)

【化25】



の1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-(4-プロモフェニル)チオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテン。

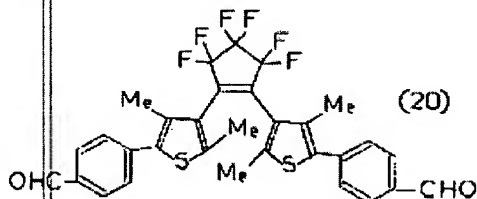
収量 0.83g 収率85.3%

【0042】1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-(4-ホルミルフェニル)チオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンの合成

1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-(4-プロモフェニル)チオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテン 0.2g(2.8×10<sup>-4</sup>mol)、乾燥ジエチルエーテル15mlを0℃に冷却し、これに0.36ml(5.7×10<sup>-4</sup>mol)のn-BuLi/ヘキサン溶液を滴下し、0℃1時間攪拌した。さらに0℃で0.4mlのDMFを滴下し、0℃下3時間攪拌した。水を加えエーテル抽出後、希塩酸および水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーにより精製し、式(20)

【化26】

30



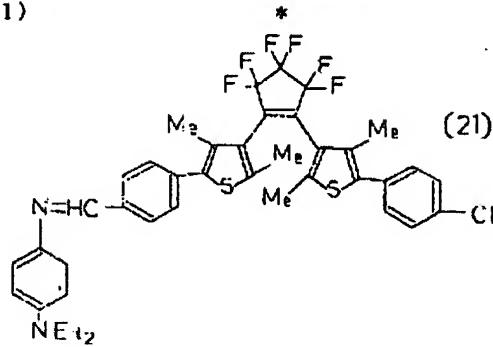
の1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-(4-ホルミルフェニル)チオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンを得た。

収量 35mg 収率21%

【0043】1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-(4-(4'-N,N-ジエチルアミノイミノメチリデン)フェニル)チオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンの合成

1,2-ビス(2,4-ジメチル-5-(4-ホルミルフェニル)チオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテン 35mg(5.6×10<sup>-6</sup>mol)、ベンゼン3mlに4-アミノジエチルアニリン0.05g(4.6×10<sup>-4</sup>mol)/ベンゼン5mlを室温にて滴下後、室温で1時間攪拌した。さらに4時間回流後、水を加えクロロホルム抽出後、水洗し、無水硫酸マグネ

シウムで乾燥後、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーにより精製し、式(21)



の1, 2-ビス(2, 4-ジメチル-5-(4-(N,N-ジエチルアミノイミノメチリデン)フェニル)チオフェン-3-イル)フルフルオロシクロペンテンを得た。

収量 27mg 収率54.1%

元素分析 cal. C: 68.72 H: 5.62

N: 6.29

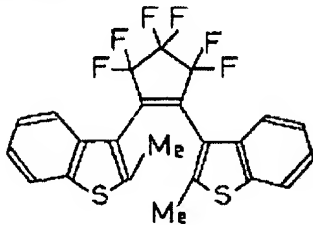
found. C: 68.74 H: 5.63 N: 6.28

m. p. 91.3°C

【0044】実施例1及び比較例1

(異性化率測定) 前記式(4)

【化28】



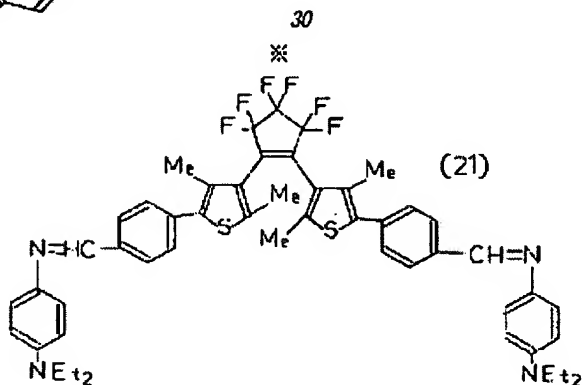
※の化合物(以下化合物1と呼ぶ)のヘキサンを溶媒とした溶液( $1 \times 10^{-4}$  mol/l)に励起波長(313nm)を照射し、十分に閉環させる。これを液体クロマトグラフィーにより閉環体と開環体に分取する。

【0045】上記閉環体溶液を減圧乾燥し、ヘキサンに溶解させ、閉環体だけの吸収スペクトルを測定した。この閉環体溶液に520nm以上の光をカットフィルターにより取り出し照射し、開環体とした後、この開環体のみの吸収スペクトルを測定した。

【0046】さらにこの開環体溶液に励起波長(313nm)を照射し、光定常状態とし、吸収スペクトルを測定した。各々の溶液の吸収スペクトルの測定は分光光度計日立UV-3400Aを用いて行った。

【0047】下記式(21)

【化29】



の化合物(以下化合物2と呼ぶ)も、上記と同様にして各々の状態の吸収スペクトルを測定した。

★

【0048】測定結果より化合物1、化合物2のヘキサン中での異性化率は以下の通りであった。

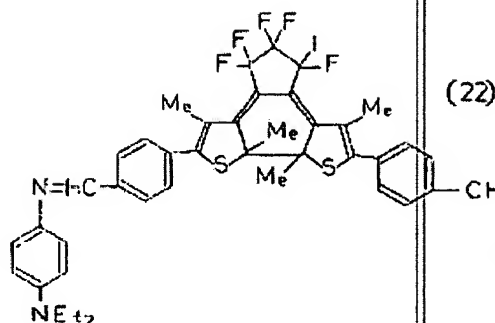
|      | 転化率 | $\lambda_{max}$ |
|------|-----|-----------------|
| 化合物1 | 17% | 600nm           |
| 化合物2 | 73% | 630nm           |

【0049】化合物2の開環体の色は緑色であり、その構造は、式(22)

【化30】

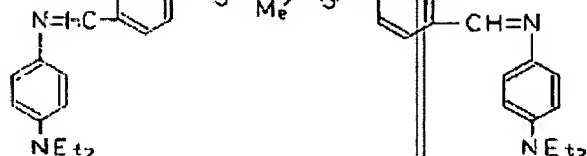
19

(11)



20

(22)

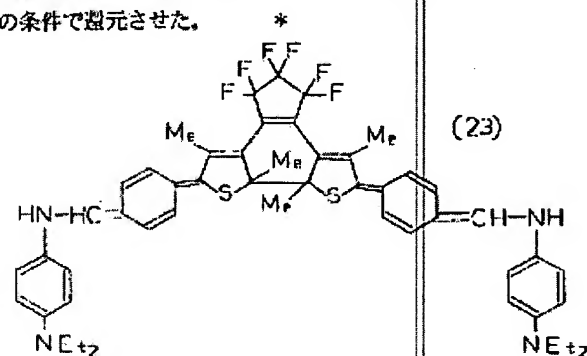


のとおりであることが、赤外吸収スペクトル及び核磁気共鳴より確認された。

【0050】式(22)の開環体を、還元剤としてトリフルオロ酢酸を使用し、以下の条件で還元させた。

\*【0051】この還元体は青色であり、その構造は、式(23)

【化31】



のとおりであることが、赤外吸収スペクトル及び核磁気共鳴より確認された。

【0052】式(23)の還元体を、酸化剤としてプロトンスポンジを使用し、以下の条件で酸化させた。酸化により式(22)の開環体が生成した。

#### 【0053】実施例2

化合物2をトルエン中に溶解し、ポリメタクリル酸メチル中の濃度がポリメタクリル酸メチル単位当たり0.2mol%になる様に溶解させ、スライドガラスに乾燥後の膜厚が100μmとなるように塗布し乾燥し記録膜を得た。

【0054】上記記録膜に紫外光を照射し記録部を作成した。この記録部は緑色であり、本記録部の黄色に対してコントラストの強い記録膜であった。

【0055】記録部を還元した。これにより記録部は青色に変色した。この記録部を、可視光(レーザー光)による読み取り操作を50回にわたって反復して行ったが、像コントラストの低下は一切なかった。

【0056】使用済みの記録部を酸化した。これにより記録部は緑色に変色した。この記録部を、可視光(レーザー光)による消去操作を50回行ったが、元の開環体(黄色)に復元した。

#### 【0057】

【発明の効果】本発明によれば、ペルフルオロシクロペンテン誘導体のα位(1位)及びβ位(2位)にチオフェン環を有し且つチオフェン環の5位にフェニルイミノ

メチリデンフェニル基を有するという化学構造上の特徴を有する。

【0058】従来のペルフルオロシクロペンテン誘導体におけるベンゾチオフェン環をチオフェン環に変更することで、式(2)の開環体への異性化率が向上するばかりでなく、チオフェン環の5位にフェニルイミノメチリデンフェニル基を導入することにより、式(2)の開環体を還元すると、フェニルイミノメチリデンフェニル基が、フェニルアミノキノメタン構造に転移した式(3)の還元体が容易に生成する。

【0059】式(3)のフェニルアミノキノメタン構造の開環体は、フォトクロミック性を全く有しなく、記録の光学的読み取りに際しても他構造に変化しないので、記録保持上極めて好都合である。また、式(3)のフェニルアミノキノメタン構造は、酸化により式(2)のフェニルイミノメチリデンフェニル構造に転化し、式(2)の開環体はフォトクロミック性を有するので、光線照射により消去を行うことができる。

【0060】一般式(1)の開環体は概して黄色のような明るい色であり、前記一般式(2)の開環体(シクロヘキサジエン)は緑色であり、また式(3)の還元体は青色であって、互いに色相を異にし、しかも式(3)の還元体がフォトクロミック性を有していないため、高いコントラストと記録体の安定した記録保持性とが得られる。

【図面の簡単な説明】

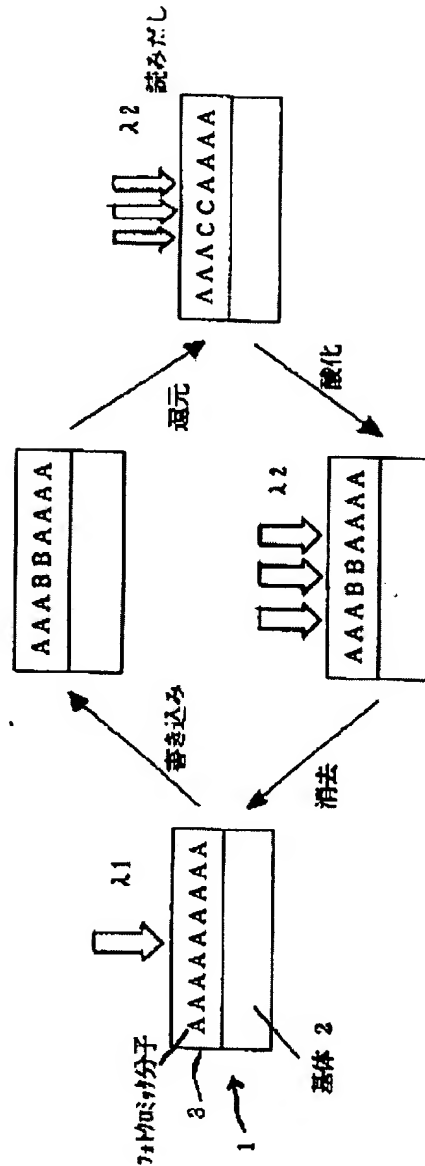
【図1】光記録媒体としての作用を説明するための説明図である。

【符号の説明】

- 1 光記録媒体  
2 基体（透明基体）

- 3 記録層  
A 閉環体  
B 開環体  
C 還元体

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 1 1 B 7/00  
7/24

識別記号

5 1 6

庁内整理番号

K 9464-5D  
7215-5D

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**